

# 298.15 K 下 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 四元体系 相平衡研究

杨秋叶<sup>1,2)</sup>, 崔瑞芝<sup>1,2)\*</sup>, 聂国亮<sup>1)</sup>, 任红保<sup>3)</sup>, 李 武<sup>1,2)</sup>

1)中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海西宁 810008;

2)青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海西宁 810008; 3)成都理工大学材料与化学化工学院, 四川成都 610059

**摘 要:** 青海柴达木盆地深部地下卤水中富含大量钾、钙、锶、溴等元素, 是极具综合利用价值的液态矿产资源, 可作为钾盐潜在开发资源。本文根据该地下卤水的组成特点, 采用等温溶解平衡法对四元体系 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 时溶解度和相平衡规律进行详细的研究。测定该体系各盐在溶液中的溶解度和平衡固相组成, 根据实验结果绘制相应的稳定平衡相图和水含量图。该四元体系在 298.15 K 下没有复盐和固溶体生成, 其平衡相图中有一个共饱点, 三条单变量曲线, 和三个固相结晶区(KBr、CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)。基于 Pitzer 模型, 对该四元体系在 298.15 K 下的溶解度进行模拟计算, 绘制出计算相图, 计算相图与实验相图基本吻合。

**关键词:** 钾盐; 相图; 溴化物; 卤水矿物体系; 深部卤水

中图分类号: P619.211 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2024.081801

## Brine Mineral Equilibrium Studies of a KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O System at 298.15 K

YANG Qiuye<sup>1,2)</sup>, CUI Ruizhi<sup>1,2)\*</sup>, NIE Guoliang<sup>1)</sup>, REN Hongbao<sup>3)</sup>, LI Wu<sup>1,2)</sup>

1) Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,  
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008;

2) Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, Qinghai 810008;

3) College of Materials and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059

**Abstract:** The deep underground brine of Qaidam Basin in Qinghai is rich in potassium, calcium, strontium, bromine and other elements, making it a liquid mineral resource with great comprehensive utilization value. Notably, its brine can be developed as a potential potassium salt resource. In this study, the solubility and phase equilibrium of the quaternary KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 298.15 K were studied in detail using the isothermal dissolution equilibrium method, based on the compositional characteristics of the deep underground brine. The solubility and equilibrium solid-phase compositions of the relevant salts of this system were determined. Based on the experimental data, a diagram of the stable phase equilibrium and water content of the system at specific temperature conditions has been plotted. This phase diagram has no complex salt and solid solution generation at 298.15 K, has one invariant point, three univariant dissolution curves, and three solid-phase crystalline zones (KBr, CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Based on the Pitzer model, the solubility of this quaternary system at 298.15 K was predicted, and its calculated phase diagram agrees well with the experimental phase diagram.

**Key words:** potassium salts; phase diagram; bromides; brine mineral systems; deep brines

本文由青海省自然科学基金项目(编号: 2024-ZJ-901)资助。

收稿日期: 2024-07-05; 改回日期: 2024-08-09; 网络首发日期: 2024-08-20。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 杨秋叶, 女, 1995 年生。本科。主要研究方向为水盐体系相平衡与相图。E-mail: 1440265437@qq.com。

\*通信作者: 崔瑞芝, 女, 1988 年生。博士, 副研究员。主要研究方向为水盐体系相平衡与相图, 热力学平衡过程模拟与计算。

E-mail: cuirzh@isl.ac.cn。

钾是农作物生长所必需的营养元素,在农业生产中的地位至关重要。中国是一个农业大国,也是一个全球最大的钾肥消耗国(郑绵平等, 2015)。据 2023 年自然资源部发布的《中国矿产资源 2023》数据显示,中国 2021 年已探明的钾盐资源为 2.88 亿 t (中国地质调查局, 2023), 仅占全球总储量的 3%, 且以卤水形式的液态矿为主(王莹, 2023), 整体上呈现供需紧张和对外依存度高的特点(郑绵平, 2017; 侯献华等, 2017)。

盐湖卤水资源是中国钾肥生产的主要矿物来源。基于水盐体系相图可实现对卤水资源的工业化开采利用(郑绵平等, 2016)。科研工作者针对青海察尔汗盐湖、新疆罗布泊盐湖、西藏扎布耶盐湖卤水体系开展了大量的相平衡和热力学性质的研究。如 298.15 K 下  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系的相图及应用(宋彭生等, 2017); 258.15 K 下  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系的相平衡(王雪莹等, 2020); 298.15 K 下  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  三元体系的相平衡(伍倩等, 2018)。这些研究为相关资源的开发提供了数据支撑, 为盐类产品的开发工艺提供了指导。

盐湖卤水资源的开发利用仍无法满足钾资源的需求, 需要继续寻找下一个可能的钾资源储备。地质勘探研究结果表明, 我国青海、四川等地深层区域分布着富含钾、锂、硼、溴、碘等的地下卤水, 有望成为钾资源的重要补充(韩佳欢等, 2024)。为对地下卤水实现综合化利用, 现阶段研究者开展了相关前期研究, 如多温下五元体系  $\text{NaBr}-\text{KBr}-\text{MgBr}_2-\text{CaBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  的相平衡研究(聂国亮等, 2019); 318.15 K 条件下  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系(桑世华等, 2023)和  $\text{KBr}-\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系(符阳晓等, 2022); 在 298.15 K 条件下五元体系  $\text{NaBr}-\text{KBr}-\text{MgBr}_2-\text{CaBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  的相平衡研究(彭昌炜等, 2022); 298.15 K 条件下四元体系  $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiBr}-\text{KBr}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  的溶解度相图及理论预测(Cui et al., 2020)。

本文针对柴达木盆地深部地下卤水组成特征(普遍富钙含钾、锶、硼、锂、溴等资源), 重点对富钙环境下钾、锶和溴资源的利用, 针对尚未见文献报道的四元体系  $\text{KBr}-\text{CaBr}_2-\text{SrBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  在 298.15 K 下的稳定相平衡采用等温溶解平衡法进行了研究, 绘制稳定平衡相图和相应的水含量图。研究能为含钾、溴、锶卤水矿物体系提供基础数据, 为后续复杂卤水体系模型的构建提供支撑, 为柴达木盆地地下卤水钾、溴资源的开发提供一定的理论指导。

## 1 实验

### 1.1 药品和仪器

#### 1.1.1 药品

实验过程所用的药品及纯度如表 1 所示, 整个实验过程所用的水均为二次蒸馏水(电导率  $<1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ )。

#### 1.1.2 仪器

实验所用的仪器有上海一恒公司 DHG-9076A 型烘箱( $\pm 1 \text{ K}$ )、Sartorius 科学仪器(北京)有限公司 BSA224S 型号电子天平( $\pm 0.0001 \text{ g}$ )、德国优莱博公司 SW-23 型恒温水浴振荡器( $\pm 0.02 \text{ K}$ )、Avio-200 型电感耦合等离子体发射光谱仪、UPT-11-40L 型超纯制水仪(四川优普超纯科技有限公司)。

### 1.2 实验及分析方法

#### 1.2.1 实验方法

本实验对四元体系  $\text{KBr}-\text{CaBr}_2-\text{SrBr}_2-\text{H}_2\text{O}$  在 298.15 K 下稳定相平衡采用等温溶解平衡法开展了研究。首先, 样品的配制从该四元体系的次级体系共饱点(三元体系)开始按一定比例间隔于玻璃瓶中加入另一种盐, 再将样品瓶置于恒温水浴振荡器中, 控制温度为 298.15 K, 不断振荡使其达到平衡, 平衡期间对上层清液进行化学分析(采用注射器抽取原液再经滤膜过滤后进行分析), 以其化学组成不变视为达到平衡的标志(平衡时间为 10 d 左右, 为确保所有点都达到平衡, 平衡时间统一延长至 15 d), 平衡固相取样后用滤纸吸干表面的液相后立即采用 X 射线粉晶衍射仪进行分析。

#### 1.2.2 分析方法

平衡液相组成采用化学分析法确定, 并辅以仪器分析法进行验证; 平衡固相用 X 射线粉晶衍射法进行鉴定。

本论文  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  均采用 ICP-OES 法进行测量;  $\text{Br}^-$  采用硝酸银容量法, 以重铬酸钾为指示剂;  $\text{K}^+$  采用四苯硼钠-季胺盐返滴定法测定; 且  $\text{Br}^-$  和  $\text{K}^+$  含量采用 ICP-OES 法进行辅助验证。

表 1 实验主要试剂信息  
Table 1 Information on the main experimental system components

| 试剂名称                                               | CAS 号       | 纯度(质量分数)           | 生产厂商      |
|----------------------------------------------------|-------------|--------------------|-----------|
| 溴化钾(KBr)                                           | 7758-02-3-4 | G.R. $\geq 99.5\%$ | 上海阿拉丁试剂公司 |
| 水合溴化钙( $\text{CaBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) | 71626-99-8  | G.R. $\geq 99.9\%$ | 上海阿拉丁试剂公司 |
| 六水溴化锶( $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) | 7789-53-9   | A.R. $\geq 99\%$   | 上海麦克林试剂公司 |

## 2 结果与讨论

采用等温溶解平衡法对 298.15 K 下四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 进行了相平衡实验。表 2 中溶解度数据采用质量分数表述, 为了更好地表达相平衡规律, 将质量分数转换为耶涅克指数进行表示, 具体计算公式如下:

$$J(\text{KBr}) = 100 \times \frac{w(\text{KBr})}{w(\text{KBr}) + w(\text{CaBr}_2) + w(\text{SrBr}_2)} \quad (1)$$

$$J(\text{CaBr}_2) = 100 \times \frac{w(\text{CaBr}_2)}{w(\text{KBr}) + w(\text{CaBr}_2) + w(\text{SrBr}_2)} \quad (2)$$

$$J(\text{SrBr}_2) = 100 \times \frac{w(\text{SrBr}_2)}{w(\text{KBr}) + w(\text{CaBr}_2) + w(\text{SrBr}_2)} \quad (3)$$

式中:  $w(\text{KBr})$ 、 $w(\text{CaBr}_2)$ 和  $w(\text{SrBr}_2)$ 为质量分数;  $J(\text{KBr})$ 、 $J(\text{CaBr}_2)$ 和  $J(\text{SrBr}_2)$ 为以  $J(\text{KBr})+J(\text{CaBr}_2)+J(\text{SrBr}_2)=100$  计算得到的干盐耶涅克指数。

在不考虑压力的条件下, 四元体系自由度最大为 4, 在等温平面相图中, 为了更清晰直观地表达四元体系中各相之间的关系, 只能舍弃水组分, 展现各盐之间的平衡状态。根据表 2 中所列举的数据, 绘制了四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下的相图, 如图 1 所示。因干基图上舍去了组分水, 只能反应干盐之间的关系, 所以为全面了解系统所

处的状态, 需综合应用于基图和水图, 该四元体系的水含量图绘制见图 2。

从图 2 可以看到, 四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下, 只有一个共饱点, 三条单变量曲线, 三个平衡固相结晶区。共饱点处平衡固相组成为 KBr+CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 平衡固相结晶区大小顺序为 KBr>SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O>CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。在该四元体系中, 溴化钙对溴化钾和溴化锶均具有强烈的盐析作用, 使其在溶液中的溶解度显著降低。溴化钙对其余组分(溴化钾和溴化锶)产生强烈盐析作用的原因, 可能是溴化钙溶解产生的离子在溶液中具有较强的水化作用或静电作用, 进而导致溶液中自由水含量减少, 使溶液中其他盐的溶解度显著降低。通过饱和溶液的水含量图(图 2)可以注意到, 在溶解度曲线 E2F1 上, 水的  $J(\text{H}_2\text{O})$ 值随着  $J(\text{KBr})$ 的增大呈缓慢减小的趋势, 且在 F1 点处  $J(\text{H}_2\text{O})$ 达到最小值, 其原因可能是在三元体系 CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 共饱点的基础上, 随着 KBr 逐渐加入, 溶液中盐类的质量分数增大, 溶液水含量不断降低, 且在 F3 处水含量达到极小值; 在溶解度曲线 E3F1 上, 饱和溶液中水的  $J(\text{H}_2\text{O})$ 值随  $J(\text{KBr})$ 的增大, 呈先急剧增大然后

表 2 四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下液相的组成  
Table 2 Compositions of the liquids in the quaternary KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

| 序号    | 溶液组成 w(B)/% |                   |                   | 干盐的耶涅克指数 Jänecke/(g/100 g)                             |                   |                   |                  | 平衡固相 s     |
|-------|-------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------|
|       |             |                   |                   | J(KBr)+J(CaBr <sub>2</sub> )+J(SrBr <sub>2</sub> )=100 |                   |                   |                  |            |
|       | KBr         | CaBr <sub>2</sub> | SrBr <sub>2</sub> | KBr                                                    | CaBr <sub>2</sub> | SrBr <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |            |
| 1, E1 | 1.25        | 58.39             | 0.00              | 2.10                                                   | 97.90             | 0.00              | 67.68            | KB+CB6     |
| 2, F1 | 1.04        | 57.84             | 1.36              | 1.73                                                   | 96.02             | 2.25              | 66.00            | KB+CB6+SB6 |
| 3, E3 | 6.61        | 0.00              | 47.10             | 12.30                                                  | 0.00              | 87.70             | 86.20            | KB+SB6     |
| 4     | 5.25        | 9.24              | 38.14             | 9.98                                                   | 17.55             | 72.47             | 89.99            | KB+SB6     |
| 5     | 4.30        | 18.41             | 29.98             | 8.17                                                   | 34.94             | 56.89             | 89.79            | KB+SB6     |
| 6     | 2.47        | 34.04             | 16.91             | 4.62                                                   | 63.72             | 31.66             | 87.18            | KB+SB6     |
| 7     | 1.83        | 43.76             | 10.07             | 3.28                                                   | 78.62             | 18.10             | 79.67            | KB+SB6     |
| 8, E2 | 0.00        | 58.37             | 1.61              | 0.00                                                   | 97.31             | 2.69              | 66.72            | CB6+SB6    |

注: SB6=SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CB6=CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, KB=KBr; 标准不确定度  $u$ ,  $u(T)=0.02$  K, 测量的相对标准不确定度  $u_r[w(\text{KBr})]=0.005$ ,  $u_r[w(\text{CaBr}_2)]=0.005$ ,  $u_r[w(\text{SrBr}_2)]=0.005$ 。

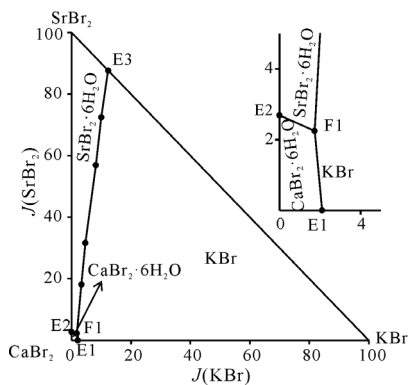


图 1 四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of the quaternary KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

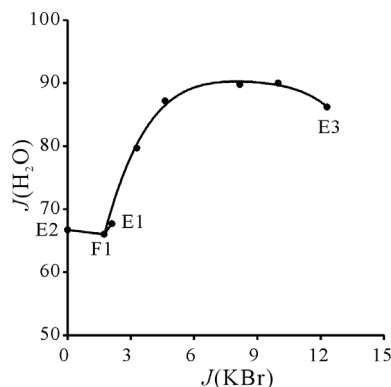


图 2 四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下饱和溶液的水含量图

Fig. 2 Water content of saturated solutions in the quaternary system KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K

缓慢减小的趋势。

### 3 溶解度的计算

卤水等液态矿产资源的开发利用可以借助相关体系的相平衡和热力学模型做支撑。对卤水矿物体系相关数据进行模型参数化表达,有助于实现卤水资源的综合化利用。Pitzer 模型被广泛应用于水盐体系溶解度的预测(刘兴起等, 2002; Keller et al., 2021), 本文采用 Harvie et al.(1984)在 Pitzer 模型基础上整理得到的 HW 模型, 对四元体系 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下溶解度进行了预测。

对于模型预测需要的单盐参数如表 3 所示, 混合离子作用参数如表 4 所示, 计算所需的混盐参数

表 3 298.15 K 条件下 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 体系相关 Pitzer 单盐参数

Table 3 Parameters of Pitzer single salt associated with the KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

| 盐                 | $\beta^{(0)}$ | $\beta^{(1)}$ | $C^\phi$  | 文献               |
|-------------------|---------------|---------------|-----------|------------------|
| KBr               | 0.051 85      | 0.276 77      | –0.000 87 | Christov, 2007   |
| CaBr <sub>2</sub> | 0.335 71      | 2.906 16      | 0.008 98  | Christov, 2011   |
| SrBr <sub>2</sub> | 0.324 10      | 1.782 23      | 0.003 44  | Kim et al., 1988 |

$\theta_{\text{Ca, Sr}}$  和  $\psi_{\text{Ca, Sr, Br}}$  未见文献报道, 遂本文对文献中溶解度数据(Zhang et al., 2021)基于 Pitzer 模型重新进

表 4 298.15 K 条件下 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 体系相关 Pitzer 混合离子相互作用参数

Table 4 Pitzer mixed ion interaction parameters associated with the KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

| 参数                         | 数值        | 文献                 |
|----------------------------|-----------|--------------------|
| $\theta_{\text{K, Ca}}$    | 0.115 60  | Christov, 2012     |
| $\theta_{\text{K, Sr}}$    | 0.027 10  | Reddy et al., 1990 |
| $\theta_{\text{Ca, Sr}}$   | –0.047 89 | 本文                 |
| $\psi_{\text{K, Ca, Br}}$  | –0.042 24 | Christov, 2012     |
| $\psi_{\text{K, Sr, Br}}$  | –0.028 60 | Nie et al., 2020   |
| $\psi_{\text{Ca, Sr, Br}}$ | 0.005 49  | 本文                 |

表 5 298.15 K 下盐的稳定溶解平衡常数值和 Debye–Hückel 常数

Table 5 Values of stable solvation equilibrium constants and Debye–Hückel constants for salts at 298.15 K

| 参数                                                    | 数值      | 文献                     |
|-------------------------------------------------------|---------|------------------------|
| $A^\phi$                                              | 0.391 5 | Greenberg et al., 1989 |
| $\text{LnK}(\text{KBr})$                              | 2.627   | Christov, 2007         |
| $\text{LnK}(\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ | 13.197  | Christov, 2011         |
| $\text{LnK}(\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ | 7.149   | Nie et al., 2020       |

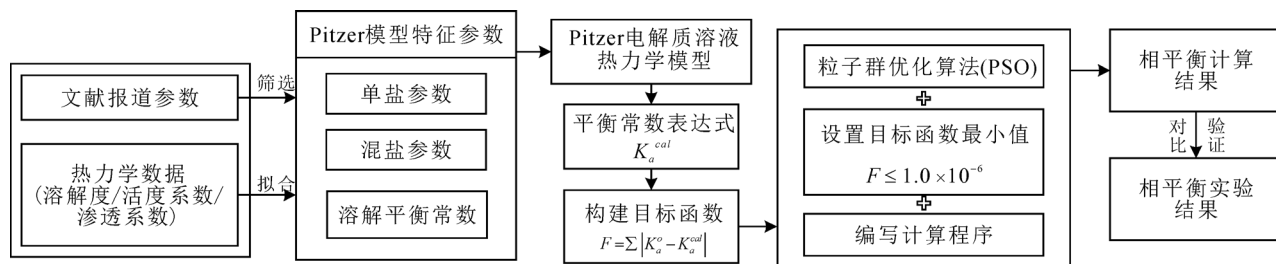


图 3 模拟计算流程图

Fig. 3 Flowchart of simulation calculation

表 6 四元体系 KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O 和它的三元子体系在 298.15 K 下共饱点处计算值和实验值的比较

Table 6 Comparisons of calculated and experimental values at the invariant points at 298.15 K for the quaternary KBr–CaBr<sub>2</sub>–SrBr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system and its ternary subsystems

| 体系                                                         | 点  | 计算值/实验值 | 液相的组成 w(B)/% |                   |                   | 平衡固相       |
|------------------------------------------------------------|----|---------|--------------|-------------------|-------------------|------------|
|                                                            |    |         | KBr          | CaBr <sub>2</sub> | SrBr <sub>2</sub> |            |
| CaBr <sub>2</sub> –SrBr <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O     | E2 | 实验值     | 0.00         | 58.37             | 1.61              | CB6+SB6    |
|                                                            |    | 计算值     | 0.00         | 59.09             | 1.42              |            |
|                                                            |    | 相对偏差    | 0.00         | 1.23              | –11.80            |            |
| KBr–CaBr <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O                    | E1 | 实验值     | 1.25         | 58.39             | 0.00              | KB+CB6     |
|                                                            |    | 计算值     | 0.73         | 59.90             | 0.00              |            |
|                                                            |    | 相对偏差    | –41.60       | 2.59              | 0.00              |            |
| KBr–SrBr <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O                    | E3 | 实验值     | 6.61         | 0.00              | 47.10             | KB+SB6     |
|                                                            |    | 计算值     | 6.55         | 0.00              | 47.70             |            |
|                                                            |    | 相对偏差    | –0.91        | 0.00              | 1.27              |            |
| KBr–CaBr <sub>2</sub> –SrBr <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O | F1 | 实验值     | 1.04         | 57.84             | 1.36              | KB+CB6+SB6 |
|                                                            |    | 计算值     | 0.73         | 58.70             | 1.43              |            |
|                                                            |    | 相对偏差    | –29.81       | 1.49              | 5.15              |            |

注: KB=KBr, CB6=CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SB6=SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 标准不确定度  $u$ ,  $u(T)=0.02$  K, 测量的相对标准不确定度  $u_r[w(\text{KBr})]=0.003$ ,  $u_r[w(\text{CaBr}_2)]=0.005$ ,  $u_r[w(\text{SrBr}_2)]=0.005$ 。相对偏差=100×(计算值–实验值)/实验值。

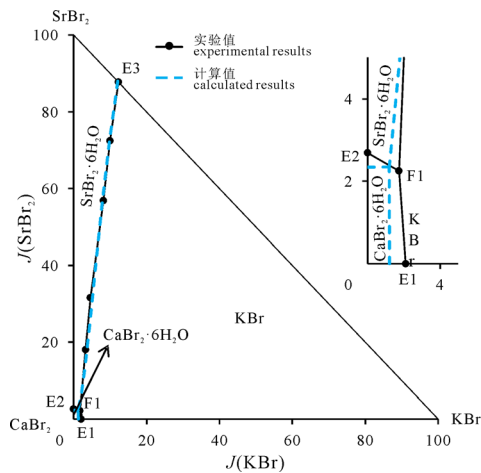


图4 298.15 K时 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系的实验相图和计算相图

Fig. 4 The experimental and computational phase diagram for the quaternary KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

行了回归拟合,具体参数见表3,盐的稳定溶解平衡常数和 Debye-Hückel 常数列于表5。选用粒子群优化算法结合 Pitzer 电解质溶液热力学模型对溶解度数据进行了理论预测,计算流程见图3。四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和它的三元子体系在 298.15 K 下共饱点处计算值和实验值见表6,绘制了 298.15 K 下四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的实验和计算溶解度对比图,如图4所示。

从表6可知,298.15 K 下四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及其三元子体系在共饱点处溶解度的实验值与模型预测值整体相对吻合,在三元共饱点 E3 处理论值与实验值吻合较好(绝对偏差:  $w(\text{KBr}) = -0.06$ ,  $w(\text{SrBr}_2) = 0.60$ ),三元共饱点 E1 和 E2 处吻合欠佳(绝对偏差: E1 处  $w(\text{KBr}) = -0.52$ ,  $w(\text{CaBr}_2) = 1.51$ ; E2 处  $w(\text{CaBr}_2) = 0.72$ ,  $w(\text{SrBr}_2) = -0.19$ ),可能原因是参数拟合所用的数据量较少且类型单一、模型对含钙体系高浓度下的热力学行为描述精确性欠佳。通过实验与计算相图的对比可以直观的看出,平衡固相结晶区数量一致且大小相近,四元体系及其三元子体系的共饱点整体接近,曲线趋势也吻合较好。说明本论文中采用的 Pitzer 参数可靠性较高,由本实验拟合得到的参数具有一定实用价值。

## 4 结论

采用等温溶解平衡法,完成了 298.15 K 条件下四元体系 KBr-CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相平衡的研究,获得了该体系的平衡溶解度数据、绘制了该体系的稳定平衡相图和水含量图,并基于 Pitzer 模型对该四元体系的溶解度进行模拟计算。

研究结果如下: 298.15 K 下该四元体系相图既

没有复盐也没有固溶体生成,只有一个共饱点以及三个平衡固相结晶区和三条单变量曲线。平衡固相结晶区大小顺序为  $\text{KBr} > \text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在该四元体系相图中, KBr 平衡固相结晶区最大、CaBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的平衡固相结晶区最小,表明该体系中 KBr 的溶解度最小,易以固相 KBr 的形式析出,而 CaBr<sub>2</sub> 在该体系中溶解度最大,难从该溶液中以固相形式析出。通过溶解度的模拟计算结果与实验溶解度数据比较发现,计算结果与实验结果吻合较好,表明该实验所用参数在预测所研究体系的溶解度上具有良好适用性,也一定程度上验证了数据的可靠性。本实验研究不仅是对柴达木盆地深部地下复杂水盐体系热力学数据的补充,也为后续该卤水资源的综合利用提供了一定的理论依据。

## Acknowledgements:

This study was supported by Natural Science Foundation of Qinghai Province (No. 2024-ZJ-901).

## 参考文献:

- 符阳晓, 桑世华, 崔瑞芝, 2022. KBr-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在 318.15 K 下的热力学性质和相平衡预测研究[J]. 盐湖研究, 30(4): 72-82.
- 韩佳欢, 郑绵平, 乜贞, 等, 2024. 我国深层地下卤水钾、锂资源及其开发前景[J]. 盐湖研究, 32(2): 90-100.
- 侯献华, 樊馥, 郑绵平, 等, 2017. 青海盐湖钾盐资源开发利用及产业发展[J]. 科技导报, 35(12): 67-71.
- 刘兴起, 蔡克勤, 于升松, 2002. 柴达木盆地盐湖形成演化与水体来源关系的地球化学初步模拟: Pitzer 模型的应用[J]. 地球化学, 31(5): 501-507.
- 聂国亮, 桑世华, 崔瑞芝, 2019. 298 K 和 323 K 条件下五元体系 NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相平衡研究[J]. 化工学报, 70(9): 3267-3274.
- 彭昌炜, 桑世华, 崔瑞芝, 等, 2022. 五元体系 NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 298.15 K 下的空间立体相图研究[J]. 化工学报, 73(11): 4850-4858.
- 桑世华, 刘佳, 杨晓军, 等, 2023. 三元体系 KCl-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 在 318.15 K 下热力学活度系数及相平衡实验和预测[J]. 化工学报, 74(10): 4051-4062.
- 宋彭生, 董亚萍, 李武, 2017. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系 25 °C 相图及其应用[J]. 盐湖研究, 25(3): 9-17.
- 王雪莹, 黄雪莉, 黄河, 等, 2020. -15 °C 下 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系相平衡研究[J]. 化工学报, 71(11): 5059-5066.
- 王莹, 2023. 中国钾资源供需现状与资源保障程度[J]. 矿产勘查, 14(10): 1805-1813.

伍倩, 乜贞, 卜令忠, 等, 2018. 盐湖卤水  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  三元体系 298.15 K 稳定相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 47(2): 15-18, 45.

郑绵平, 侯献华, 2017. 青海盐湖资源综合利用与可持续发展战略[J]. 科技导报, 35(12): 11-13.

郑绵平, 张永生, 刘喜方, 等, 2016. 中国盐湖科学技术研究的若干进展与展望[J]. 地质学报, 90(9): 2123-2166.

郑绵平, 张震, 侯献华, 等, 2015. 中国钾资源远景与矿业发展战略[J]. 国土资源情报, (10): 3-9.

中国地质调查局, 2023. 中国矿产资源报告 [EB/OL]. [2023-10-27]. [https://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/202310/t20231027\\_2804635.htm](https://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/202310/t20231027_2804635.htm).

## References:

CHRISTOV C, 2007. An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50 °C: Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the NaBr-H<sub>2</sub>O, KBr-H<sub>2</sub>O and Na-K-Br-H<sub>2</sub>O systems to high concentration and temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14): 3557-3569.

CHRISTOV C, 2011. Isopiestic investigation of the osmotic coefficients of aqueous CaBr<sub>2</sub> and study of bromide salt solubility in the NaBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50 °C: Thermodynamic model of solution behavior and solid-liquid equilibria in the CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, and NaBr-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems to high concentration and temperature[J]. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35(1): 42-53.

CHRISTOV C, 2012. Study of bromide salts solubility in the  $(m_1\text{KBr}+m_2\text{CaBr}_2)(\text{aq})$  system at  $T=323.15$  K. Thermodynamic model of solution behaviour and (solid+liquid) equilibria in the ternaries  $(m_1\text{KBr}+m_2\text{CaBr}_2)(\text{aq})$ , and  $(m_1\text{MgBr}_2+m_2\text{CaBr}_2)(\text{aq})$ , and in the quinary  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Br}+\text{H}_2\text{O})$  systems to high concentration and temperature[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 55: 7-22.

CUI Ruizhi, LI Wu, DONG Yaping, et al., 2020. Measured and Predicted Solubility Phase Diagrams of Quaternary Systems LiBr-NaBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and LiBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 36(6): 1234-1240.

FU Yangxiao, SANG Shihua, CUI Ruizhi, 2022. Thermodynamic Properties and Phase Equilibrium Prediction of KBr-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System at 318.15 K[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 30(4): 72-82(in Chinese with English abstract).

Geological Survey of China, 2023. China Mineral Resources

Report[EB/OL]. [2023-10-27]. [https://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/202310/t20231027\\_2804635.htm](https://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/202310/t20231027_2804635.htm)(in Chinese).

GREENBERG J P, MØLLER N, 1989. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10): 2503-2518.

HAN Jiahuan, ZHENG Mianping, NIE Zhen, et al., 2024. Lithium and potassium resources of oilfield brine and development prospects in China[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 32(2): 90-100(in Chinese with English abstract).

HARVIE C E, MØLLER N, WEARE J H, 1984. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural-Waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System to High Ionic Strengths at 25 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 723-751.

HOU Xianhua, FAN Fu, ZHENG Mianping, et al., 2017. Development and utilization of potash resources of saline lakes in Qinghai Province[J]. *Science & Technology Review*, 35(12): 67-71(in Chinese with English abstract).

KELLER A, BURGER J, HASSE H, et al., 2021. Application of the Pitzer model for describing the evaporation of seawater[J]. *Desalination*, 503(1): 114866.

KIM H T, FREDERICK W J, 1988. Evaluation of pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 °C. 1. Single salt parameters[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 33(2): 177-184.

LIU Xingqi, CAI Keqing, YU Shengsong, 2002. Geochemical simulation of formation and evolution of salt lakes and their water sources in Qardam Basin: Application of Pitzer's model[J]. *Geochimica*, 31(5): 501-507(in Chinese with English abstract).

NIE Guoliang, CUI Ruizhi, SANG Shihua, et al., 2020. Experimental study and theoretical simulation of fluid phase equilibrium in the subsystems of quinary system NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298 K[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 306(15): 112635.

NIE Guoliang, SANG Shihua, CUI Ruizhi, 2019. Phase equilibria in quinary system NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298 K and 323 K[J]. *CIESC Journal*, 70(9): 3267-3274(in Chinese with English abstract).

PENG Changwei, SANG Shihua, CUI Ruizhi, et al., 2022. Studies on three-dimensional phase diagram of the quinary system NaBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>-CaBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K[J]. *CIESC Jour-*

- nal, 73(11): 4850-4858(in Chinese with English abstract).
- REDDY D C, ANANTHASWAMY J, 1990. Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions: an e.m.f. study of {KCl( $m_A$ )+SrCl<sub>2</sub>( $m_B$ )}(aq) at the temperatures 298.15 K, 308.15 K, and 318.15 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 22(10): 1015-1023.
- SANG Shihua, LIU Jia, YANG Xiaojun, et al., 2023. Measurements and predictions of thermodynamic activity coefficients and phase equilibria in ternary system KCl-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O[J]. CIESC Journal, 74(10): 4051-4062(in Chinese with English abstract).
- SONG Pengsheng, DONG Yaping, LI Wu, 2017. Phase Diagram of the quinary system Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O at 25 °C System and Its Application[J]. Journal of Salt Lake Research, 25(3): 9-17(in Chinese with English abstract).
- WANG Xueying, HUANG Xueli, HUANG He, et al., 2020. Study on Phase equilibrium of system Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O at -15 °C[J]. CIESC Journal, 71(11): 5059-5066(in Chinese with English abstract).
- WANG Ying, 2023. The supply and demand status and resource guarantee degree of potash in China[J]. Mineral Exploration, 14(10): 1805-1813(in Chinese with English abstract).
- WU Qian, NIE Zhen, BU Lingzhong, et al., 2018. Research on stable phase equilibrium in ternary system Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O[J]. Industrial Minerals & Processing, 47(2): 15-18, 45(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xueping, WANG Wei, ZHANG Hanzhong, et al., 2021. Solid-Liquid Phase Equilibria in the Ternary System CaBr<sub>2</sub>-SrBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 273, 298, and 323 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 66(1): 138-145.
- ZHENG Mianping, HOU Xianhua, 2017. Comprehensive utilization and sustainable development strategy of salt lake resources in Qinghai[J]. Science & Technology Review, 35(12): 11-13(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, ZHANG Zheng, HOU Xianhua, et al., 2015. The prospects and the mining development strategy of potassium resources in China[J]. Land and Resources Information, (10): 3-9(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, ZHANG Yongsheng, LIU Fangxi, et al., 2016. Some Progress and Prospects of Scientific and Technological Research on Salt Lakes in China[J]. Acta Geologica Sinica, 90(9): 2123-2166(in Chinese with English abstract).